

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-128551

(P2016-128551A)

(43) 公開日 平成28年7月14日(2016.7.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 21/00 (2006.01)	C O 8 L 21/00	4 J O O 2
C O 8 L 23/00 (2006.01)	C O 8 L 23/00	
B 6 O C 1/00 (2006.01)	B 6 O C 1/00 Z	
	B 6 O C 1/00 A	
	B 6 O C 1/00 B	
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 13 頁)		

(21) 出願番号 特願2015-3680 (P2015-3680)
 (22) 出願日 平成27年1月9日 (2015.1.9)

(71) 出願人 000005278
 株式会社ブリヂストン
 東京都中央区京橋三丁目1番1号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (74) 代理人 100119666
 弁理士 平澤 賢一
 (74) 代理人 100153866
 弁理士 滝沢 喜夫
 (72) 発明者 小谷 享平
 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会
 社ブリヂストン 技術センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共役ジエン系重合体とオレフィン系重合体とを含むゴム組成物及びそれを用いたタイヤ

(57) 【要約】

【課題】 耐オゾン性を向上させるゴム組成物及び耐オゾン性を向上したタイヤを提供すること。

【解決手段】 非極性共役ジエン系重合体からなるマトリックス中に、オレフィン系重合体から形成されるドメインが分散されているゴム組成物であって、加硫後において、該マトリックスと該ドメインとの間の界面に化学結合が存在し、該ドメインの動的圧縮復素弾性率 (E_c^*) が10MPa以下であることを特徴とするゴム組成物、又は非極性共役ジエン系重合体からなるマトリックス中に、オレフィン系重合体から形成されるドメインが分散されているゴム組成物であって、加硫後において該マトリックスと該ドメインとの間の界面に化学結合が存在し、該ドメイン間平均距離が2 μ m以下であることを特徴とするゴム組成物である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非極性共役ジエン系重合体からなるマトリックス中に、オレフィン系重合体から形成されるドメインが分散されているゴム組成物であって、加硫後において、該マトリックスと該ドメインとの間の界面に化学結合が存在し、該ドメインの動的圧縮複素弾性率 (E_c^*) が 10 MPa 以下であることを特徴とするゴム組成物。

[動的圧縮複素弾性率 (E_c^*) の測定方法： 原子間力顕微鏡 (AFM) 専用のサンプル固定台に固定して、AFM とカンチレバー (材質 Si、ばね定数 48 N/m、先端の曲率半径 150 nm) を用い、室温 (23 °C) 下で AC モードにおける形状像を測定する。そのとき、前記ドメインとして観察される部分について、Contact モードでフォースカーブ {室温 (23 °C) 下、カンチレバーの移動速度 2 $\mu\text{m/s}$ 、最大押し込み荷重 2 μN } を測定する。フォースカーブから得られた Force-Volume 曲線から AFM 装置付属のソフトに含まれる Hertz の理論に基づいた解析を行うことで動的圧縮複素弾性率 (E_c^*) を求める。]

10

【請求項 2】

非極性共役ジエン系重合体からなるマトリックス中に、オレフィン系重合体から形成されるドメインが分散されているゴム組成物であって、加硫後において該マトリックスと該ドメインとの間の界面に化学結合が存在し、該ドメイン間平均距離が 2 μm 以下であることを特徴とするゴム組成物。

[ドメイン間平均距離 (μm) の測定方法： 原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、加硫後のゴム組成物の薄膜を観察し、マトリックスとドメインを二値化してマトリックス部分の総面積とドメイン部分の周長の総和を求め、これらの値の比を統計的ドメイン壁間距離、すなわちドメイン間平均距離として求める。]

20

【請求項 3】

前記マトリックスと前記ドメインとの間の界面に存在する化学結合が共有結合である請求項 1 又は 2 に記載のゴム組成物。

【請求項 4】

前記ドメインの動的圧縮複素弾性率 (E_c^*) が 5 MPa 以下である請求項 1 又は 3 に記載のゴム組成物。

【請求項 5】

前記ドメイン間平均距離が 0.6 μm 以下である請求項 2 又は 3 に記載のゴム組成物。

30

【請求項 6】

前記非極性共役ジエン重合体が、ポリブタジエン、合成ポリイソブレン及び天然ゴムから選ばれる 1 種以上の重合体である請求項 1～5 のいずれか一項に記載のゴム組成物。

【請求項 7】

前記オレフィン系重合体が α -オレフィン系重合体である請求項 1～6 のいずれか一項に記載のゴム組成物。

【請求項 8】

前記 α -オレフィン系重合体が、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体及びエチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体から選ばれる 1 種以上の重合体である請求項 7 に記載のゴム組成物。

40

【請求項 9】

前記化学結合が、前記非極性共役ジエン系重合体からなるマトリックスと前記ポリエチレン、前記ポリプロピレン及び前記エチレン-プロピレン共重合体から選ばれる 1 種以上のオレフィン系重合体から形成されるドメインとの界面に過氧化物及びアゾ系重合開始剤から選ばれる 1 種以上の結合剤を介して形成され、又は前記非極性共役ジエン系重合体からなるマトリックスと前記エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体から形成されるドメインとの界面に硫黄架橋剤もしくは該結合剤を介して形成される請求項 8 に記載のゴム組成物。

【請求項 10】

50

前記化学結合が、前記非極性共役ジエン系重合体からなるマトリックスと前記エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体から形成されるドメインとの界面に前記硫黄架橋剤を介して形成される請求項 9 に記載のゴム組成物。

【請求項 11】

請求項 1～10 のいずれか一項に記載のゴム組成物を有する部材を備えることを特徴とするタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、共役ジエン系重合体とオレフィン系重合体とを含むゴム組成物及びそれを用いたタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、タイヤ等のゴム製品の耐候性を向上するための種々の試みがなされている。特許文献 1 では、タイヤのサイドウォール外層を構成するゴム組成物として、エチレン/プロピレン比率が 70/30～80/20 のエチレンプロピレンジエンゴムを含むゴム成分を有する、耐候性を向上したゴム組成物が開示されている。

また、特許文献 2 には、耐候性向上方法として、不飽和結合を有するゴム 100 質量部に対して、a) 炭素数が 18～55 である直鎖状あるいは分岐状、環状の炭化水素化合物からなるワックスと、b) 平均分子量が 1500～8000 であって、エチレンオキシド/プロピレンオキシド比が 10/90～80/20 であるポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド共重合体とをそれぞれ外配で 1.0～5.0 質量部配合することを特徴とするゴム組成物を用いることが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開平 8-231773 号公報

【特許文献 2】特開 2007-186565 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、タイヤ等のゴム製品の耐候性を向上することは依然として要請されている。

本発明者は、タイヤ等のゴム製品の耐候性を向上するためには、ゴム組成物の耐オゾン性を向上することが重要であることに着目した。

本発明は、この着目点からなされたものであり、耐オゾン性を向上させるゴム組成物及び耐オゾン性を向上したタイヤを提供することを課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、非極性共役ジエン系重合体からなるマトリックス中に、オレフィン系重合体から形成されるドメインであって、特定の条件のドメインが分散されていることにより、その課題を解決し得るゴム組成物が得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0006】

すなわち、本発明は、

[1] 非極性共役ジエン系重合体からなるマトリックス中に、オレフィン系重合体から形成されるドメインが分散されているゴム組成物であって、加硫後において、該マトリックスと該ドメインとの間の界面に化学結合が存在し、該ドメインの動的圧縮複素弾性率 (E_c^*) が 10 MPa 以下であることを特徴とするゴム組成物。

[動的圧縮複素弾性率 (E_c^*) の測定方法： 原子間力顕微鏡 (AFM) 専用のサンプル

10

20

30

40

50

ル固定台に固定して、AFMとカンチレバー（材質Si、ばね定数48N/m、先端の曲率半径150nm）を用い、室温（23℃）下でACモードにおける形状像を測定する。そのとき、前記ドメインとして観察される部分について、Contactモードでフォースカーブ{室温（23℃）下、カンチレバーの移動速度2μm/s、最大押し込み荷重2μN}を測定する。フォースカーブから得られたForce-Volume曲線からAFM装置付属のソフトに含まれるHertzの理論に基づいた解析を行うことで動的圧縮複素弾性率（ E_c^* ）を求める。】、及び

〔2〕 非極性共役ジエン系重合体からなるマトリックス中に、オレフィン系重合体から形成されるドメインが分散されているゴム組成物であって、加硫後において該マトリックスと該ドメインとの間の界面に化学結合が存在し、該ドメイン間平均距離が2μm以下であることを特徴とするゴム組成物、

〔ドメイン間平均距離（μm）の測定方法： 原子間力顕微鏡（AFM）を用いて、加硫後のゴム組成物の薄膜を観察し、マトリックスとドメインを二値化してマトリックス部分の総面積とドメイン部分の周長の総和を求め、これらの値の比を統計的ドメイン壁間距離、すなわちドメイン間平均距離として求める。〕

を提供するものである。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、耐オゾン性を向上させるゴム組成物及び耐オゾン性を向上したタイヤを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

まず、本発明のゴム組成物について説明する。

〔ゴム組成物〕

本発明のゴム組成物の第一の態様は、非極性共役ジエン系重合体からなるマトリックス中に、オレフィン系重合体から形成されるドメインが分散されているゴム組成物であって、加硫後において、該マトリックスと該ドメインとの間の界面に化学結合が存在し、該ドメインの動的圧縮複素弾性率（ E_c^* ）が10MPa以下であることを特徴とする。

ここで、動的圧縮複素弾性率（ E_c^* ）は、原子間力顕微鏡（AFM）専用のサンプル固定台に固定して、AFMとカンチレバー（材質Si、ばね定数48N/m、先端の曲率半径150nm）を用い、室温（23℃）下でACモードにおける形状像を測定する。そのとき、前記ドメインとして観察される部分について、Contactモードでフォースカーブ{室温（23℃）下、カンチレバーの移動速度2μm/s、最大押し込み荷重2μN}を測定する。フォースカーブから得られたForce-Volume曲線からAFM装置付属のソフトに含まれるHertzの理論に基づいた解析を行うことで動的圧縮複素弾性率（ E_c^* ）を求める。

【0009】

本発明のゴム組成物の第二の態様は、非極性共役ジエン系重合体からなるマトリックス中に、オレフィン系重合体から形成されるドメインが分散されているゴム組成物であって、加硫後において該マトリックスと該ドメインとの間の界面に化学結合が存在し、該ドメイン間平均距離が2μm以下であることを特徴とする。

ここで、ドメイン間平均距離の測定は、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて、加硫後のゴム組成物の薄膜を観察し、マトリックスとドメインを二値化してマトリックス部分の総面積とドメイン部分の周長の総和を求め、これらの値の比を統計的ドメイン壁間距離、すなわちドメイン間平均距離として求める。

【0010】

〔本発明のゴム組成物におけるマトリックス〕

本発明のゴム組成物において、マトリックスとは、ゴム組成物のゴム成分の海部（海相又は連続相とも称される。）をいう。

本発明に係るマトリックスは、非極性共役ジエン系重合体からなるものである。非極性

10

20

30

40

50

共役ジエン系重合体は、炭素原子及び水素原子から構成される共役ジエン系重合体であり、共役ジエン系単独重合体及び共役ジエン系共重合体の両方を包含するものである。ゴム組成物を構成する観点から、共役ジエン系共重合体である場合は、ランダム共重合体、マルチブロック共重合体であることが好ましく、マルチブロック共重合体、又は交互結合（異なるモノマーが交互に結合）を5mol%以上含むランダム共重合体であることがより好ましい。

本発明において、ランダム共重合体とは、共役ジエン化合物、並びに他の共役ジエン化合物及び／又は非共役オレフィンの単量体単位が不規則に配列したランダム部分からなる共重合体を意味する。また、マルチブロック共重合体とは、ブロック共重合体の構造が、 $(A-B)_x$ 、 $A-(B-A)_x$ 及び $B-(A-B)_x$ のとき、 $(A-B)$ 又は $(B-A)$ の構造を複数備えるブロック共重合体を意味する。なお、ブロック共重合体とは、共役ジエン化合物の単量体単位からなるブロック部分と、他の共役ジエン化合物及び／又は非共役オレフィンの単量体単位からなるブロック部分とからなる共重合体を意味する。

非極性共役ジエン系重合体としては、ポリブタジエン、合成ポリイソプレン、天然ゴム、スチレンーブタジエンーランダム共重合体、スチレンーイソプレンーランダム共重合体、イソプレンーブタジエン共重合体、エチレンーブタジエン共重合体及びプロピレンーブタジエン共重合体から選ばれる1種以上の重合体であることが好ましく、ポリブタジエン、合成ポリイソプレン及び天然ゴムから選ばれる1種以上の重合体であることが特に好ましい。

本発明に係る非極性共役ジエン系重合体には、重合開始末端又は重合活性末端で極性基含有化合物により変性された変性非極性共役ジエン系重合体も包含される。

【0011】

〔本発明のゴム組成物におけるドメイン〕

本発明のゴム組成物において、ドメインとは、ゴム組成物のゴム成分の島部（島相又は分散相とも称される。）をいう。本発明に係るマトリックス中に本発明に係るドメインが分散されて、本発明のゴム組成物となる。

本発明に係るドメインは、オレフィン系重合体から形成されるものであり、非極性共役ジエン系重合体及びオレフィン系重合体はゴム成分に含まれる。

【0012】

本発明に係る加硫後のドメインの動的圧縮複素弾性率（ E_c^* ）は10MPa以下であることが好ましく、5MPa以下であることが更に好ましい。本発明に係る加硫後のドメインの動的圧縮複素弾性率（ E_c^* ）が10MPa以下であると、加硫後のゴム組成物表面のオゾンクラックが発生しにくくなり、ゴム組成物の耐オゾン性が向上する。本発明に係る加硫後のドメインの動的圧縮複素弾性率（ E_c^* ）の下限は特に制限されないが、ドメインを形成する観点から0.2MPa以上が好ましく、0.5MPa以上が更に好ましく、1MPa以上が更に好ましい。

本発明に係るドメインを形成するオレフィン系重合体は、 α -オレフィン系重合体であることが好ましい。 α -オレフィン系重合体は、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、エチレンープロピレン共重合体（EPM）及びエチレンープロピレンージエン三元共重合体（EPDM）から選ばれる1種以上の重合体であることが好ましい。ポリエチレン（PE）としては、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）であることが好ましい。

【0013】

本発明の加硫後のゴム組成物において、ドメイン間平均距離が2 μ m以下であることが好ましく、1 μ m以下であることがより好ましく、0.8 μ m以下であることが更に好ましく、0.6 μ m以下であることが特に好ましい。ドメイン間平均距離が2 μ m以下であるとゴム組成物の耐オゾン性が向上する。ドメイン間平均距離の下限は特に制限されないが、ドメインを形成し易さの観点から0.01 μ m以上であることが好ましく、0.05 μ m以上であることが更に好ましく、0.1 μ m以上であることが特に好ましい。

本発明のゴム組成物において、ゴム成分を構成するマトリックスとドメインとの質量比

(マトリックス／ドメイン)は、ドメイン間平均距離を2 μm以下とする観点から、(90／10)～(10／90)が好ましく、(90／10)～(20／80)が更に好ましく、(90／10)～(40／60)が特に好ましい。

【0014】

[マトリックスとドメインとの間の界面]

本発明の加硫後のゴム組成物におけるマトリックスとドメインとの間の界面に化学結合が存在することを要する。ここで、化学結合とは、共有結合、配位結合、水素結合、ファンデルワールス結合等が挙げられるが、結合の安定性が高い共有結合が好ましい。

本発明において、非極性共役ジエン系重合体からなるマトリックスとポリエチレン、ポリプロピレン及びエチレンープロピレン共重合体から選ばれる1種以上のオレフィン系重合体から形成されるドメインとの界面に過酸化物及びアゾ系重合開始剤から選ばれる1種以上の結合剤を介して化学結合(特に共有結合)が形成されることが好ましい。

また、非極性共役ジエン系重合体からなるマトリックスとエチレンープロピレンージエン三元共重合体から形成されるドメインとの界面に硫黄架橋剤もしくは結合剤を介して化学結合(特に共有結合)が形成されることが好ましい。ドメインを形成するオレフィン系重合体がエチレンープロピレンージエン三元共重合体の場合は、通常の硫黄架橋剤が結合剤として機能するので、通常の硫黄架橋剤のみの使用で、マトリックスとドメインとの間の界面に化学結合、特に共有結合が形成されるが、結合剤を介して化学結合を形成してもよい。ただし、非極性共役ジエン系重合体からなるマトリックスとエチレンープロピレンージエン三元共重合体から形成されるドメインとの界面に硫黄架橋剤を介して化学結合が形成される場合は、結合剤を用いなくてよい点で好ましい。

【0015】

硫黄架橋剤としては、硫黄、硫黄供与剤(モルホリン・ジスルフィド、高分子多硫化物等)が挙げられる。これらの硫黄架橋剤の使用量は、状況に応じて適宜選定すればよいが、ゴム成分(マトリックス及びドメインの総質量)100質量部に対して、硫黄分として、0.1～10質量部の範囲が好ましい。

【0016】

(結合剤)

本発明における、非極性共役ジエン系重合体からなるマトリックスとオレフィン系重合体から形成されるドメインとの界面に化学結合を形成するための結合剤として、フリーラジカル発生剤であることが好ましい。

フリーラジカル発生剤としては、過酸化物、アゾ系重合開始剤から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0017】

<過酸化物>

過酸化物は、無機過酸化物と有機過酸化物とが挙げられるが、タイヤ用のゴム組成物の場合には、有機過酸化物が好ましい。

有機過酸化物としては、ジクミルペルオキシド；α，α'-(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン；t-ブチルクミルペルオキシド；2，5-ジメチル-2，5-(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン；2，5-ジメチル-2，5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3等のジアルキルペルオキシド類、1，1-ジ(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン；1，1-ジ(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン；4，4-ジ(t-ブチルパーオキシ)吉草酸n-ブチル；2，2-ジ(t-ブチルパーオキシ)ブタン；4，4-ジ(t-ブチルパーオキシ)バレリアン酸n-ブチルエステル；1，1-ジ(t-ブチルパーオキシ)-3，3，5-トリメチルシクロヘキサン；2，2-ビス(4，4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキサン)プロパンなどのパーオキシケタール類、パーオキシネオデカン酸2，2，4-トリメチルペンチル；パーオキシネオデカン酸α-クミル；パーオキシネオヘキサン酸t-ブチル；パーオキシネオピバリン酸t-ブチル；パーオキシ酢酸t-ブチル；パーオキシラウリル酸t-ブチル；パーオキシ安息香酸t-ブチル；パーオキシフタル酸t-ブチル；パーオキシイソフタル酸t-ブチル；パー

オキシ安息香酸 t -ヘキシルなどのアルキルパーエステル類などが挙げられる。

これらの有機過酸化物の使用量は、状況に応じて適宜選定すればよいが、ゴム成分（マトリックス及びドメインの総質量）100質量部に対して0.01～1.0質量部の範囲が好ましい。

【0018】

<アゾ系重合開始剤>

アゾ系重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル（AMBN）、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル（ADVN）、2, 2'-アゾビス-4-アゾビスシアノバレリックアシッド（塩）（ACVA）などが挙げられる。

これらのアゾ系重合開始剤の使用量は、状況に応じて適宜選定すればよいが、ポリマー成分（共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体と、非共役オレフィン重合体の総質量）100質量部に対して0.01～1.0質量部の範囲が好ましい。

【0019】

（充填材）

本発明のゴム組成物においては、必要に応じ、充填材を配合することができる。

充填材としては、カーボンブラック及びシリカから1種以上選ばれる充填材が好ましく用いられる。

前記カーボンブラックとしては特に制限はなく、従来ゴムの充填材として使用されているものの中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。例えば、SRF、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAFなどが用いられ、特に耐屈曲性及び耐破壊性に優れるFEF、HAF、ISAF、SAF等が好適に挙げられ、窒素吸着比表面積 N_2 SA（JIS K 6217-2：2001に準拠する。）が $30 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $35 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましく、 $35 \sim 130 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがさらに好ましい。

このカーボンブラックは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

一方、シリカとしては、例えば湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウムなどが挙げられるが、中でも湿式シリカが好ましい。

この湿式シリカのBET比表面積（ISO 5794/1に基づき測定する。）は $40 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのが好ましい。BET比表面積がこの範囲であるシリカは、ゴム補強性とゴム成分中への分散性とを両立できるという利点がある。この観点から、BET比表面積が $80 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあるシリカが更に好ましい。このようなシリカとしては東ソー・シリカ（株）社製「ニブシルAQ」、「ニブシルKQ」、デグッサ社製「ウルトラジルVN3」等の市販品を用いることができる。

このシリカは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0020】

本発明のゴム組成物においては、カーボンブラック及びシリカから1種以上選ばれる充填材の配合量は、ゴム成分（マトリックス及びドメインの総質量）100質量部に対して、20～120質量部であることが好ましく、35～100質量部であることがより好ましい。充填材の配合量が20質量部以上であれば、補強効果が発揮され、一方120質量部以下であれば、転がり抵抗が大きくなりすぎることはない。

【0021】

（シランカップリング剤）

本発明のゴム組成物においては、充填材としてシリカを用いる場合、その補強性をさらに向上させる目的で、シランカップリング剤を配合することができる。

このシランカップリング剤としては、例えばビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（2-トリエトキシシリルエチル）

テトラスルフィド、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（２－トリメトキシシリルエチル）テトラスルフィド、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、２－メルカプトエチルトリメトキシシラン、２－メルカプトエチルトリエトキシシラン、３－トリメトキシシリルプロピル－N、N－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、３－トリエトキシシリルプロピル－N、N－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、２－トリエトキシシリルエチル－N、N－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、３－トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、３－トリエトキシシリルプロピルベンゾリルテトラスルフィド、３－トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、３－トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、ビス（３－ジエトキシメチルシリルプロピル）テトラスルフィド、３－メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシリルプロピル－N、N－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、ジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィドなどが挙げられるが、これらの中で補強性改善効果などの点から、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）ポリスルフィドおよび３－トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルテトラスルフィドが好適である。

10

これらのシランカップリング剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上組み合わせて用いてもよい。

【００２２】

本発明のゴム組成物においては、好ましいシランカップリング剤の配合量は、シランカップリング剤の種類などにより異なるが、シリカ１００質量部に対して、好ましくは２～２０質量部の範囲で選定される。この量が２質量部未満ではカップリング剤としての効果が十分に発揮されにくく、また、２０質量部を超えるとゴム成分のゲル化を引き起こすおそれがある。カップリング剤としての効果およびゲル化防止などの点から、このシランカップリング剤の好ましい配合量は、シリカ１００質量部に対して、５～１５質量部の範囲である。

20

【００２３】

（その他の配合剤）

本発明のゴム組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、通常ゴム工業界で用いられる各種薬品、例えば、加硫促進剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸などを含有させることができる。

30

本発明で使用する加硫促進剤は、特に限定されるものではないが、例えば、M（２－メルカプトベンゾチアゾール）、DM（ジベンゾチアジルスルフィド）等のチアゾール系、CZ（N－シクロヘキシル－２－ベンゾチアゾリルスルフェンアミド）、TBBS（N－（tert－ブチル）－２－ベンゾチアゾリルスルフェンアミド）、DZ（N，N－ジシクロヘキシル－２－ベンゾチアゾリルスルフェンアミド）、NOBS（N－オキシジエチレン－２－ベンゾチアゾリルスルフェンアミド）等のスルフェンアミド系、あるいはDPG（１，３－ジフェニルグアニジン）等のグアニジン系の加硫促進剤等を挙げることができる。その配合量は、ゴム成分（マトリックス及びドメインの総質量）１００質量部に対し、０．１～５．０質量部が好ましく、さらに好ましくは０．２～３．０質量部である。

40

【００２４】

更に、本発明のゴム組成物で使用する老化防止剤としては、例えば３C（N－イソプロピル－N’－フェニル－p－フェニレンジアミン、６C〔N－（１，３－ジメチルブチル）－N’－フェニル－p－フェニレンジアミン〕、２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリン重合体、AW（６－エトキシ－２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリン）、ジフェニルアミンとアセトンの高温縮合物等を挙げることができる。その使用量は、ゴム成分（マトリックス及びドメインの総質量）１００質量部に対して、０．１～６．０質量部が好ましく、更に好ましくは０．３～５．０質量部である。

【００２５】

〔本発明のゴム組成物の製造方法〕

50

本発明のゴム組成物は、各配合成分を、バンバリーミキサー、ロール、インターナルミキサーなどの混練り機を用いて混練りすることにより調製することができる。加硫後において該マトリックスと該ドメインとの間の界面に化学結合が存在するようにするためには、通常の硫黄架橋剤に加えて、有機過酸化物架橋剤を配合することが好ましい。

このようにして調製された本発明のゴム組成物は、タイヤ、特に空気入りタイヤの耐オゾン性を大幅に向上し得る。

【0026】

[タイヤ]

本発明のタイヤ、特に空気入りタイヤは、前述した本発明のゴム組成物を有する部材を備えることが好ましい。

さらに、本発明のゴム組成物をサイドウォール表層部用部材及びトレッド接地部用部材の少なくとも1種以上の部材に用いることが耐オゾン性を大幅に向上させる観点からより好ましい。

本発明のタイヤは、通常の方法によって製造される。すなわち、必要に応じて、上記のように各種薬品を含有させた本発明のゴム組成物が未加硫の段階で、サイドウォール表層部用部材及び／又はトレッド用部材に押出し加工され、タイヤ成形機上で通常の方法により貼り付け成形され、生タイヤが成形される。この生タイヤを加硫機中で加熱加圧して、タイヤが得られる。

タイヤ内に充填する気体としては、通常の或いは酸素分圧を変えた空気、又は窒素などの不活性ガスを用いることができる。

【実施例】

【0027】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、各種の測定及び評価法は下記の方法に基づいて行った。

(1) ドメインの動的圧縮複素弾性率 (E_c^*)

原子間力顕微鏡 (AFM) 専用のサンプル固定台に固定して、AFMとカンチレバー (材質 Si、ばね定数 48 N/m 、先端の曲率半径 150 nm) を用い、室温 (23°C) 下で AC モードにおける形状像を測定した。そのとき、前記ドメインとして観察される部分について、Contact モードでフォースカーブ {室温 (23°C) 下、カンチレバーの移動速度 $2 \mu\text{m/s}$ 、最大押し込み荷重 $2 \mu\text{N}$ } を測定した。フォースカーブから得られた Force-Volume 曲線から AFM 装置付属のソフトに含まれる Hertz の理論に基づいた解析を行うことで動的圧縮複素弾性率 (E_c^*) を求めた。

(2) ドメイン間平均距離 (μm)

原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、加硫後のゴム組成物の薄膜を観察し、マトリックスとドメインを二値化してマトリックス部分の総面積とドメイン部分の周長の総和を求め、これらの値の比を統計的ドメイン壁間距離、すなわちドメイン間平均距離として求めた。

(3) オゾンクラック発生面積率 (%)

オゾン濃度 50 ppm 、温度 40°C 、動的 20% 歪の条件で 24 時間オゾン雰囲気にて供試試料を暴露させ、生じたクラックの面積を供試試料の総面積で除した値に 100 を掛けて、百分率で示した。

【0028】

実施例 1～4 及び比較例 1～4

第 1 表に示す各配合処方に基づき、バンバリーミキサーを用いて、開始温度 110°C 、回転速度 70 rpm 、及び第 1 表に示すマスターバッチ練り工程の混練時間にてマスターバッチ練り工程を行った後、酸化亜鉛、加硫促進剤、硫黄及び必要に応じて有機過酸化物を最終練り工程にて混練りし、各実施例及び比較例のゴム組成物を調製した。

得られた各ゴム組成物を 160°C 、 20 分の加硫条件で加硫して所定の試験片を作成した後、ドメインの動的圧縮複素弾性率 (E_c^*) 及びオゾンクラック発生面積率 (%) を

10

20

30

40

50

評価した。結果を第1表に示す。

【0029】

【表1】

第1表

(配合処方単位:質量部)		実施例				比較例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
配 合 処 方	ポリブタジエン *1	70	70	70	70	70	70	70	—
	ニトリルゴム *2	—	—	—	—	—	—	—	70
	エチレン-プロピレン 共重合体 A *3	30	—	—	—	—	—	—	—
	エチレン-プロピレン 共重合体 B *4	—	30	—	—	30	—	—	30
	エチレン-プロピレン- ジエン三元共重合体 *5	—	—	30	30	—	—	—	—
	ポリエチレン *6	—	—	—	—	—	30	—	—
	ポリプロピレン *7	—	—	—	—	—	—	30	—
	カーボンブラック *8	50	50	50	50	50	50	50	50
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3
	加硫促進剤 *9	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
	加硫促進剤 *10	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
	硫黄	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	有機過酸化物 *11	1.5	1.5	—	1.5	—	1.5	1.5	1.5
マスターバッチ練り工程 混練時間 (分)		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
ドメインの 動的圧縮複素弾性率(E_c^*) (MPa)		7.8	4.2	4.4	4.4	4.2	41.3	90.0	4.2
オゾンクラック発生面積率 (%)		3.4	0	0	0	7.8	8.8	11.0	4.2

【0030】

[注]

*1: ポリブタジエン: JSR株式会社製ポリブタジエンゴム、商品名「BR01」

*2: ニトリルゴム: JSR株式会社製アクリロニトリルブタジエンゴム、商品名「JSR 260S」

*3: エチレン-プロピレン 共重合体 A: 日本ポリエチレン株式会社製EPM、商品名「カーネルTM KS340T」

*4: エチレン-プロピレン 共重合体 B: JSR株式会社製EPM、商品名「JSR EP11」

*5: エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体: JSR株式会社製EPDM、商品名「JSR EP35」

*6: ポリエチレン: 宇部丸善ポリエチレン株式会社製メタロセン触媒LLDPE、商品名「ユメリットTM 0540F」

*7: ポリプロピレン: シグマアルドリッチ合同会社製PP、商品名「polypropylene 427888-1KG」

＊８： カーボンブラック： Ｎ３３０（ＨＡＦ）、旭カーボン株式会社製、商品名「＃７０」

＊９： 加硫促進剤： ジー２－ベンゾチアゾリルジスルフィド、大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクセラーＤＭ－Ｐ」

＊１０： 加硫促進剤： Ｎ－（ｔｅｒｔ－ブチル）－２－ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラー ＮＳ－Ｇ」

＊１１： 有機過酸化物： ジクミルペルオキシド（純度４０質量％）、日油株式会社製、商品名「パークミルＤ－４０」

【００３１】

実施例５～９及び比較例５～６

第２表に示す各配合処方に基づき、バンバリーミキサーを用いて、開始温度１１０℃、回転速度７０ｒｐｍ、及び第２表に示すマスターバッチ練り工程の混練時間にてマスターバッチ練り工程を行った後、酸化亜鉛、加硫促進剤及び硫黄を最終練り工程にて混練りし、各実施例及び比較例のゴム組成物を調製した。

得られた各ゴム組成物を１６０℃、２０分の加硫条件で加硫して所定の試験片を作成した後、ドメイン間平均距離（μｍ）及びオゾンクラック発生面積率（％）を評価した。結果を第２表に示す。

【００３２】

【表２】

第２表

(配合処方の単位:質量部)		実施例					比較例	
		５	６	７	８	９	５	６
配 合 処 方	ポリブタジエン ＊１	７０	７５	７０	７０	７５	９０	—
	ニトリルゴム ＊２	—	—	—	—	—	—	７０
	エチレン－プロピレン 共重合体 Ｂ ＊４	—	—	—	—	—	—	３０
	エチレン－プロピレン－ ジエン三元共重合体 ＊５	３０	２５	３０	３０	２５	１０	—
	ステアリン酸	２	２	２	２	２	２	２
	酸化亜鉛	３	３	３	３	３	３	３
	加硫促進剤 ＊９	０.２	０.２	０.２	０.２	０.２	０.２	０.２
	加硫促進剤 ＊１０	０.４	０.４	０.４	０.４	０.４	０.４	０.４
	硫黄	１.２	１.２	１.２	１.２	１.２	１.２	１.２
	マスターバッチ練り工程 混練時間（分）	０.５	３.０	１.０	３.０	２０	０.５	３.０
ドメイン間平均距離 （μｍ）		１.１３	０.８４	０.６２	０.６０	０.３４	２.５	０.９５
オゾンクラック発生面積率 （％）		１.２	０.２	０.１	０	０	６.０	６.０

【００３３】

〔注〕

＊１、２、４、５、９、１０は、第１表における〔注〕の記載と同じである。

【００３４】

カーボンブラックを配合した実施例１～４と、カーボンブラックを配合していない実施例５～９とを対比するために、実施例１～９の、マスターバッチ練り工程における混練時間（分）、ドメインの動的圧縮複素弾性率（ＥＣ＊）（ＭＰａ）、ドメイン間平均距離（μｍ）及びオゾンクラック発生面積率（％）を第３表に掲げた。

【 0 0 3 5 】

【表 3】

第3表

	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
マスターバッチ練り工程 混練時間 (分)	3.0	3.0	3.0	3.0	0.5	3.0	1.0	3.0	20
ドメインの 動的圧縮複素弾性率(E_C^*) (MPa)	7.8	4.2	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
ドメイン間平均距離 (μm)	0.14	0.15	0.15	0.15	1.13	0.84	0.62	0.60	0.34
オゾンクラック発生面積率 (%)	3.4	0	0	0	1.2	0.2	0.1	0	0

【 0 0 3 6 】

第 1 表から明らかなように、実施例 1、2 及び 4 のゴム組成物は、有機過酸化物を配合したことにより、マトリックスとドメインとの間の界面に共有結合が形成された。また、同様に、実施例 3 のゴム組成物は、エチレンープロピレンー ジエン三元共重合体を用いたので、硫黄加硫によりマトリックスとドメインとの間の界面に共有結合が形成された。比較例 1 では、有機過酸化物が配合されなかったもので、マトリックスとドメインとの間の界面に共有結合が形成されなかった。

以上のように、実施例 1～4 のゴム組成物は、エチレンープロピレン共重合体及び有機過酸化物を用いたか、又はエチレンープロピレンー ジエン三元共重合体を用いたので、有機過酸化物の配合又は硫黄加硫によりマトリックスとドメインとの間の界面に共有結合が形成され、比較例 1～3 のゴム組成物と比較して耐オゾン性が大幅に改良された。さらに、実施例 1～4 のゴム組成物は、ニトリルゴムという極性ゴムを用いた比較例 4 のゴム組成物よりも優れた耐オゾン性を発揮した。

また、第 2 表から明らかなように、実施例 5～9 のゴム組成物は、エチレンープロピレンー ジエン三元共重合体を用いたので、硫黄加硫によりマトリックスとドメインとの間の界面に共有結合が形成され、かつドメイン間平均距離 (μm) が $2\mu\text{m}$ 以下となったので、ドメイン間平均距離 (μm) が $2.5\mu\text{m}$ である比較例 5 のゴム組成物と比較して耐オゾン性が大幅に改良された。さらに、実施例 5～9 のゴム組成物は、ニトリルゴムという極性ゴムを用いた比較例 6 のゴム組成物よりも優れた耐オゾン性を発揮した。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 3 7 】

本発明のゴム組成物は、タイヤ、特に空気入りタイヤの耐オゾン性を大幅に向上させ得るので乗用車用（軽乗用車用も含まれる）、軽トラック用、トラック・バス用及びオフザロードタイヤ用（建設車両用、鉱山車両用）の各種タイヤ、特に空気入りタイヤのサイドウォール表層用部材、トレッド接地部用部材などに好適に用いられ、特に乗用車用空気入りタイヤのサイドウォール表層用部材及びトレッド接地部用部材などに好適に用いられる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC001 AC011 AC031 AC061 BB032 BB052 BB122 BB152 DA036 DA047
DJ016 EK007 EK027 EK037 EK047 EQ017 FD016 FD147 FD150 FD200
GN01